

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-304115
(43)Date of publication of application : 07.12.1989

(51)Int.Cl. C08G 61/08
// C08L 65/00
C08L 65/00
C08L101:00)

(21)Application number : 63-132603 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 01.06.1988 (72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
ENDO ZENICHIRO

(54) MOLDED ITEM OF CROSSLINKED POLYMER, PREPARATION THEREOF AND COMBINATION OF REACTIVE SOLUTIONS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance and impact resistance by performing simultaneously polymn. and molding of a metathesis polymerizable monomer in the presence of a specified soluble polymer and a catalytic system.

CONSTITUTION: Polymn. and molding of a metathesis-polymerizable monomer (A) are simultaneously performed by incorporating a soluble polymer (D) which contains norbornene structural units, is substantially free from any group inhibiting a metathesis polymn. catalyst system (B) and is obtd. by introducing at least partly a functional compd. having both one or more norbornene structures and one or more other functional groups into the polymer structural units based on the action of the functional group, in at least one of the soln. in the combination (C) of the reactive soln. consisting of a reactive soln. (a) of the component A contg. a catalytic component of the metathesis polymn. catalyst system (B) consisting of the catalytic component and a component of an activating agent and a reactive soln. (b) of the component A contg. the component of the activating agent of the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-304115

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 61/08
// C 08 L 65/00
(C 08 L 65/00
101:00)

識別記号
NL J
LNY

庁内整理番号
8215-4J
8215-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)12月7日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 架橋重合体成型物、その製造方法及び反応性溶液の組合せ

⑯ 特 願 昭63-132603

⑰ 出 願 昭63(1988)6月1日

⑱ 発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 遠 藤 善 一 郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

架橋重合体成型物、その製造方法及び反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

(1) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時におこなって得られる架橋重合体成型物において、ノルボルネン構造単位を少なくとも1つと他の官能基を少なくとも1つ有する官能性化合物(Ⅱ)をその官能性基によって、重合体構成単位の少なくとも一部に導入することにより得られた、ノルボルネン構造単位を含有しかつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(Ⅲ)を該メタセシス重合性モノマーに添加したことを特徴とする架橋重合体成型物。

(2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時におこなう架橋重合体成型物の製造方法において、ノルボ

ルネン構造単位を少なくとも1つと他の官能基を少なくとも1つ有する官能性化合物(Ⅱ)をその官能性基によって重合構成単位の少なくとも1部に導入することにより得られた、ノルボルネン構造単位を含有しかつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(Ⅲ)を該メタセシス重合性モノマーに添加したことを特徴とする架橋重合体成型物の製造方法。

(3) a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、少なくともいずれかの溶液中にノルボルネン構造単位を少なくとも1つと、他の官能基の少なくとも1つ有する官能性化合物(Ⅱ)をその官能基によって重合体構成単位の少なくとも一部に導入することにより、得られたノルボルネン

構造単位を含有し、かつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(II)を該メタセシス重合性モノマーに添加することとを特徴とする反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下で鋳型内でバルク重合させて重合と同時に成型をおこなって得られる重合体成型物の改良に関するものである。

更に詳しくはノルボルネン構造単位を有する可溶性重合体をメタセシス重合反応性成分として添加することによる耐熱性の改良及び場合によっては同時に耐衝撃性の改良された重合体成型物その製造方法及び、それを得るための反応性溶液の組合せに関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒によって開環し、重合体を与えることは周知である。

そこでジシクロペンタジエンの如く安価に得ら

れるメタセシス重合性モノマーを液状のまま鋳型に流し込みその型内でバルク重合をおこない重合と成型を1段で得る方法が提案された。(例えば特開昭58-129013号公報参照)

かかる方法によれば安価な鋳型を用いて大型の成型物が得られるため広範な用途に使用できる可能性を有する。

ただ、かかる大型の成形品には良好な耐熱性と耐衝撃性が要求される用途が多い。しかしながら前記の如く最も安価に入手できるジシクロペンタジエンをかかると重合体成型物のモノマーとして単独で用いた場合には、要求される耐熱性と耐衝撃性が不足することが多い。耐熱性を向上せしめるためより架橋密度の大きくなる単量体や剛直な結合を有する単量体を共重合せしめることは軟化点を向上するのに大きな効果をもたらすが逆に耐衝撃性はより低下することになる場合が多い。

一方、耐衝撃性を改善する方法として、エラストマーの共存下に重合体成型物を形成させる方法や可塑剤を加える方法が提案されている。しかし、

可塑剤を加える方法は、その可塑作用により軟化点を大巾に低下させるばかりでなく、長期の使用にあたってブルーミングの起きる問題等があり充分な方法とは言いがたい。一方、エラストマーを添加する方法は、適当なエラストマーを選ぶことにより少量の添加で耐衝撃性向上に大きな効果が認められ有効な方法とはいえる。ただ、かかるエラストマーの添加は、熱変形性からみた上記の如き耐熱性については一般にそれを低くする傾向にある。

そこで、本発明者は、かかるメタセシス重合による重合体成型物中に添加されるエラストマー等の重合体中に良好なメタセシス重合性を有するノルボルネン基を導入することができれば、添加された重合体の主鎖の切断が起ることなく、架橋反応に関与せしめることにより、耐熱性と耐衝撃性のバランスのとれた重合体成型物が得られる可能性のあることに着目したものである。

しかも、かかるメタセシス重合性のノルボルネン基の導入方法として、ノルボルネン基の少なく

とも1つと、重合体構成単位となしうる官能基を少なくとも1つ有する官能性化合物を重合体の製造原料の少なくとも一部に用いることによりノルボルネン構造単位を有する可溶性重合体を得て、この目的に用いることに到達したものである。

c. 発明の構成

即ち、本発明は下記の発明を包含する。

- (1) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時におこなって得られる架橋重合体成型物において、ノルボルネン構造単位を少なくとも1つと他の官能基を少なくとも1つ有する官能性化合物(II)をその官能性基によって、重合体構成単位の少なくとも一部に導入することにより得られた、ノルボルネン構造単位を含有しかつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(II)を該メタセシス重合性モノマーに添加したことを特徴とする架橋重合体成型物。
- (2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時におこなう

架橋重合体成型物の製造方法において、ノルボルネン構造単位を少なくとも1つと他の官能基を少なくとも1つ有する官能性化合物(1)をその官能性基によって重合構成単位に導入することにより得られた、ノルボルネン構造単位を含有しかつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(2)を該メタセシス重合性モノマーに添加したことを特徴とする架橋重合体成型物の製造方法。

- (3)a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および
b) メタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、少なくともいずれかの溶液中にノルボルネン構造単位を少なくとも1つと、他の官能基の少なくとも1つ有する官能性化合物(1)をその官能性基によって重合体構成単位に導入することにより得ることができる。

かかる重合体(2)は前述の如く、ノルボルネン構造単位を少なくとも1つと他の官能性基を少なくとも1つ有する官能性化合物(1)をその官能性基によって重合構成単位中に導入することによって得ることができる。

かかる官能性化合物(1)の官能性基は次の如く分類できる。即ち、(A) 重縮合或いは重付加反応によって主鎖を形成しうる官能基を2個有し、それによって可溶性重合体(2)の主鎖に導入できる。

(B) ビニル基、ビニレン基の如く重合性の不飽和結合或いは開環重合性を有する環状基を1つ有しており、それによって可溶性重合体(2)の主鎖に導入できる。(C) 縮合反応或いは付加反応等によって、既に形成されている可溶性重合体の重合体の側鎖に導入できる官能基を1個有しておりそれにより可溶性重合体(2)の側鎖に導入できる。

(A) のが相一般に重縮合重付加反応にはヘテロ原子が関与する。従って、阻害性のない極性基を主鎖に含有する重合体となる。かかる極性基として、前述の如く、エステル、エーテル、N-置換

に導入することにより、得られたノルボルネン構造単位を含有し、かつメタセシス重合触媒を阻害する基を実質的に有さない可溶性重合体(2)を該メタセシス重合性モノマーに添加することを特徴とする反応性溶液の組合せ。

本発明で用いられるノルボルネン構造単位を有する可溶性重合体(2)はメタセシス重合を阻害する官能基は実質的に含まないものである必要がある。従ってかかる阻害性を有する官能性基を繰り返し単位に有するものは用い得ないことになる。

かかる阻害性の官能基としては一般に活性水を有するものや強い塩基性を有するものがこれに包含され、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、脂肪族ケトン基、1〜3級アミノ基、アミド基等をあげることができる。

活性水を有さない弱い極性基、例えば、エステル基、エーテル基、N-置換イミド基、シアノ基等はメタセシス重合の開始と進行を遅らせるが実質的に阻害することがないので使用することができる。

イミド等の各基をあげることができ、従って、かかる重合体としてはノルボルネン構造を有するポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド等をあげることができるが、特にポリエステル、ポリエーテルが好ましい。

かかるポリエステルの場合は、ノルボルネン構造を有するジカルボン酸或いはその官能性誘導体及び/またはノルボルネン構造単位を有するジヒドロリック化合物或いはその官能性誘導体を少なくとも単量体の一部として用いることによって得られる。

かかるジカルボン酸類としては、マレイン酸類とシクロペンタジエンとのアダクトであるナディック酸類の官能性誘導体が好適な例としてあげることができる。また、ジヒドロリック化合物としては、ノルボルネン-5,6-ジメタノール等が好適な例としてあげることができる。

またポリエーテルの場合は、できるだけ活性化されたビスハロゲン化合物とジヒドロリック化合物とを酸ハロゲン化水素剤の共存下で反応せしめて

得る方法が一般的であり、かかるビスハロゲン化合物やシビドリック化合物の少なくとも一部にノルボルネン構造単位を含有しているものを用いることができる。かかるビスハロゲン化合物として、5,6-ジクロロメチルノルボルネン等をあげることができる。

上述した如き、ポリエステル、ポリエーテルのうちでは特に、ナディック酸誘導体とジエチレングリコールやネオペンチルグリコール等の通常のグリコール類からのポリエステルが最も好ましい。何となればナディック酸類は商業的に生産されており入手しやすくかつグリコール類も各種のものが工業生産されており、要求される性質に応じて適当なものを選ぶことができる。

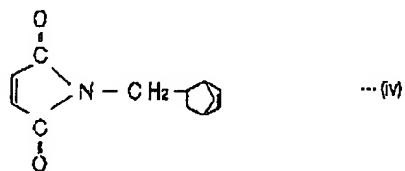
かかる上記の如きポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド等の重合体は末端にカルボン酸やアルコール基の如くメタセシス重合反応を阻害する基が残留することが多いのでできるだけそうならないように留まる必要がある。

(B)の場合、ノルボルネン構造単位が、重合に

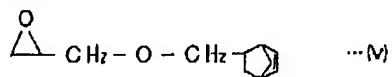
5-(スチリル)ノルボルネン



N-(5-ノルボルネニル)メチルマレイミド



5-ノルボルネニルグリシジルエーテル

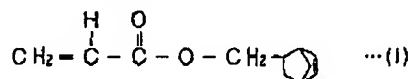


等をあげることができる。かかる単量体は単独或いは他の重合性の類似したモノマーとの共重合によって、(B)に対応する重合体を得ることができる。特に(i)~(v)のモノマーが好ましい。

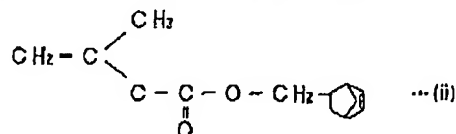
(C)の場合は、可溶性重合体の側鎖の官能基と、(i)との反応によって側鎖にノルボルネン構造単位を導入せしめる方法である。

関与しない条件下で重合しうる官能基を選択する必要がある。ノルボルネン構造単位はカチオン重合をうけやすくラジカル重合もある程度関与することが知られている。従って一般にはアニオン重合を適用して官能基のみを重合させノルボルネン構造単位をそのまま側鎖に残した重合体が好ましい。かかる見地から重合性官能性基はアニオン重合しやすいものが好ましく、かかる単量体の例としては、

5-アクリロキシメチルノルボルネン



5-メタクリロキシメチルノルボルネン



かかる目的に用いられる可溶性重合体としては官能性基を有するエラストマー或いは比較的軟性のプラスチックが好ましく、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリエチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリクロロメチルスチレン、ポリクロロメチルスチレン-ブタジエン共重合体、ポリエビクロロヒドリン、ポリエチレンオキサイド-エビクロロヒドリン共重合体等をあげることができる。

ポリビニルエステル類(共重合も含む)に対しては、5-メトキシカルボニルノルボルネンの如き、ノルボルネン環含有カルボン酸エステルを反応せしめてエステル基を通じてノルボルネン環を導入するのが好ましい。

ポリアクリレートやポリメタクリレート(共重合も含む)の場合には逆に5-アセトキシメチルノルボルネンの如くノルボルネン環含有アルコールのエステルを用いて、エステル基を通じてノルボルネン環を導入するのが好ましい。

またポリエピクロルヒドリンやポリクロルメチルスチレンの場合は、5-メチロールノルボルネン、5-(p-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン等のノルボルネン含有モノヒドリック化合物との反応によってエーテル結合を通じてノルボルネン環を導入するのが一般的である。

上記例示中では、ポリビニルアセテート系及びポリアクリレート系が、エチレンとの共重合体をも含めて他種類のもので安価に入手可能であり、その側鎖との反応によって可溶性重合体(II)を得る方法が最も好ましい。

(A)～(C)のうちでは(C)が市販のポリマーを、簡単な反応によって、本発明における可溶性重合体(II)にかえることができるので最も好ましい。それに対し(A)及び(B)においては、可溶性重合体(II)を得るため、重合反応をおこなう必要があるため、高価になる可能性はあるが、ノルボルネン構造の導入については一定に制御することは容易である。

かかる可溶性重合体(II)はかならずしも高重合体

である必要はなくオリゴマー程度でも十分な場合があり、一般に平均分子量は500以上、好ましくは1000以上のものをその効果に応じて選択すればよいことになる。

また、かかる可溶性重合体中のノルボルネン構造の含有量については一分子中に平均2個以上が、さらに好ましくは3個以上が好ましい。

また可溶性重合体(II)の繰返し単位中のノルボルネン構造の割合については、上記の含有量の好ましい範囲を満足するとともに可溶性重合体(II)の繰返し単位中の少なくとも1モル%以上、一般には2～100モル%、特に3.0～50モル%の範囲が好ましく用いられる。

また可溶性重合体(II)の全モノマー中の使用割合はその効果と粘度によって定めることができる。即ち、本発明の架橋重合体を得るためには、その成型法によって好適な反応性溶液の粘度が決まってくる。可溶性重合体(II)はポリマーであり、その溶解によって反応性溶液の粘度が影響をうける。従って、可溶性重合体(II)の分子量が大きい場合は

その粘度の上昇によって、加工性との調和のため使用量が制限をうける場合も出てくることになる。一方、可溶性重合体(II)をその効果からみて十分な量添加したにもかかわらず、加工性よりみた粘度に到達しない場合は、後述する如く、別のエラストマー等を添加溶解せしめることもできる。ノルボルネン含有可溶性重合体(II)のメタセシス重合性モノマー全体に対する使用量については上述の如く選択されるが、一般に1～60重量%、より好ましくは2～40重量%、さらに好ましくは3～30重量%の範囲が用いられる。

かかる可溶性重合体(II)の添加は溶液A及びBに同一濃度にするとは必ずしも必要ではなく、可溶性重合体(II)中に含有される極性基等の作用を考慮して一方に多く、或いは一方のみに添加することは可能である。

かかる可溶性重合体(II)とともに成型物を形成するために用いられるメタセシス重合性モノマーとしては、メタセシス重合によってバルク重合して成型物を与え得るものであれば、いかなるもので

も差支えないが一般にメタセシス重合性シクロアルケン系を1～4個含有するものが用いられる。特にノルボルネン型の結合を有するものが好ましい。特に炭化水素系のものが好ましく、具体例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4-メタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,5,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1,4,5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、トリシクロ[8.2.1.0]トリデカ-5,11-ジエン、ノルボルナジエン、5-フェニルノルボルネン、エチレンビス(5-ノルボルネン)等をあげることができる。就中特に

ジシクロペンタジエン或いはそれを50%以上含有するモノマー混合物が好ましい。

また必要に応じて酸素、窒素等の異種元素を有する極性基を含むメタセシス重合性モノマーも用いることができる。かようなメタセシス重合性モノマーもノルボルネン構造単位を有するものが好ましくかつ極性基としては、エステル基、エーテル基、シアノ基或いはN-置換イミド基等が好ましい。

かかる極性基はルイスベースとして、メタセシス重合反応の開始を調節する作用を有しており、また生成した重合体成型物中に極性基を導入する効果もあり、さらにノルボルネン重合体向の極性によってはその溶解性を増す効果もありうるため、それらの作用の必要性に応じて好適に用いられる。

かかる極性モノマーとしては、(5-ノルボルネニル)メチルフェニルエーテル、ビス[(1-ノルボルネニル)メチル]エーテル、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メトキシカルボ

ニル-5-メチルノルボルネン、5-[(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル]ノルボルネン、エチレンビス(5-ノルボルネンカルボキシレート)、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、N-アチルナデイク酸イミド、5-(4-ピリジル)-ノルボルネン等をあげることができる。

また、難燃性や軟化温度の向上のために含ハロゲン・メタセシス重合性モノマーも用いることができる。かかるモノマーの具体例としては、5-クロロノルボルネン、5-ブromoノルボルネン、5,5,8-トリクロロノルボルネン、5,5,6,6-テトラクロロノルボルネン、5,6-ジブromoノルボルネン、5-(2,4-ジブromoフェニル)ノルボルネン等をあげることができる。

上述した如きメタセシス重合性モノマーはすべてメタセシス重合触媒を阻害する不純物の含有量は極力小さいものが好ましい。

本発明で重合体成型物を得るのに用いられるメ

タセシス重合触媒系は、知られているように一般に触媒成分と活性化剤成分の二成分からなる。

しかしながら、メタセシス重合反応は、一般に発熱反応であり、一旦重合が開始されると、系がさらに加熱され反応が加速されることになる。

そこで前述の如く、モノマーと触媒成分より主としてなる溶液(溶液A)と、モノマーと活性化剤成分より主としてなる溶液(溶液B)との二つの溶液を予め調製しておき、衝突混合(RIM方式)やスタティックミキサー等の手段によって急速混合し直ちに鋳型に注入し、成形した後、型内で硬化させる方法が好適に使用できる。その場合、モノマーの組成は、両液で同じであることは必要でなく、モノマーの機能によって任意に変更することができる。また液状ゴムの添加量を両液によって変えることもできるが、一般に反応射出成型法においては、両液の粘度が等しい方がミキシングが効果的におこなわれるのでその方がより好ましい。

もう一つの重合体成型物を得る方法として、前

述の如くメタセシス重合の開始を遅延する調節剤として働くルイスベース、或いはかかるルイスベースを有するメタセシス重合性モノマーを加えて、重合開始を遅延し、予め生成したプレミックスを型内に流入する方法、即ち、レジン・インジェクションの方式もとることができる。この場合は型内にガラス繊維マット等を予め布置しておくことにより、繊維強化成型物を得るのに有利である。RIM方式においてもかかるガラス繊維マットを型内において用いることもできる。

メタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライド等の塩類が用いられるが、タングステン、モリブデンが好ましく特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライド等が好ましく、より具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライド等が好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩等も用いることができる。

かかるタングステンハライド系化合物は、直接モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってかかるタングステンハライド系化合物は不活性溶剤例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等に予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1〜5モルのルイス塩基またはキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリル等をあげることができる。本発明で用いられる共重合用活性モノマーは、前述の如くそのものがルイス塩基である場合があり、上記の如き化合物を特に加えなくてもその作用を有している場合もある。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液(溶液A)は、実用上十分な安定性を有することになる。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類等が用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライム等をあげることができる。かかる調節剤は一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加して用いられる。前述と同様にルイス塩基を有する共重合モノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目を兼ねさせることができる。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1〜15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率は、モル基準で約100対1〜約2000対1、好ましくは約200対1〜約500対1の付近が用いられる。さらに上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第Ⅰ〜第Ⅲ族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキル錫、トリアルキル水素錫、トリアルル系錫、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫、トリブチル水素錫等をあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液(溶液Bに相当する)が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、架橋重合体成型物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用誘型に充分流れ込まない間に硬化が起ることがあり、度々問題となる場合が多く、そのために前述の如く活性調節剤を用いることが好ましい。

適宜、調節していることができる。

本発明により架橋重合体成型物には、実用に當って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤、残留モノマー減少剤等がある。このような添加剤は、本発明の架橋重合体が形成されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液A及び溶液Bのいずれかまたは両方に前もって添加しておく方法をあげることができるが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上差支えある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさけえないが共存しても、重合は実質的に阻害しないものの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、重合直前に、混合使用することもできる。また、固体の充填剤の場合であ

って、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前或いは重合をしながら、その空隙を充分にうずめ得る形状のものについては、成形用モールド中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材または充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ワラストナイト等をあげることができる。これらを、いわゆるシラングラブー等によって表面処理したものも好適に使用できる。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系またはアミン系の酸化防止剤を予め溶液中に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-tert-ブチル-4-クロレゾール、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、テトラキス〔メチレン(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)〕メタン等があげられる。

本発明の重合体成型物は、ノルボルネン構造含

有可溶化重合体(II)を添加せしめることによって、ノルボルネン基がメタセシス重合に関与して架橋を適度に増やすことにより耐熱性を改善したことを特徴とする。さらに、かかる可溶性重合体(II)が柔軟な主鎖よりなる場合は、架橋重合体の可撓性をなし耐衝撃性の改良に資することもありうるが、耐熱性と耐衝撃性の両方を効率欲可溶性重合体(II)のみによって向上せしめることは難しい場合が多く、通常のエラストマーも、可撓性向上を目的として適量、一般に15重量%以下の量、さらに一般には8重量%以下を併用して用いることができる。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレントリアロックゴム、スチレン-イソブレン-スチレントリアロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等をあげることができる。また、本発明においては残留モノマーが成型物中に多くなると、軟化点が下がるばかりでなく特有の臭いを発する場合があり、できる

だけ残留モノマーが少いことが好ましい。かかる残留モノマーを減少せしめるための添加剤として、 α , α , α -トリクロロトルエン、 ω , ω -ジクロロジフェニルメタン、フタル酸クロライド、安息香酸無水物、ベンガンスルホン酸クロライド、オキシ塩化リン等のハライド類や酸無水物類を極く少量添加することができる。

本発明の架橋重合体成型物は、前記した如く、重合と成型とを同時におこなうことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、融媒系とモノマー混合物を前もって、混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジインインジェクション方式、融媒系を2つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式をとることができる。いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低压であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

また、型内の重合反応が開始されると反応熱に

よって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の脱型剤を必要としない場合が多い。

成型物は、表面に酸化層ができることによってエポキシやポリウレタン等の一般に使用される塗料への付着性は良好である。

かくして得られた成型物は、従来のものに比して、特に耐熱性が改良されており、自動車等を含めた各種運搬機器の部材、電気、電子機器のハウジング等、大型の成型物を含めて広範な用途に使用できる。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであってそれに限定するものではない。

実施例1～3、比較例1

〔可溶性重合体(II)の調製1〕-(8)方による調製
アリルアルコールとシクロペンタジエンの
Diels-Alder 反応によって5-(ヒドロキシメチ

ル)ノルボルネンを製造し、それとメタクリロイルクロライドとの反応によって5-(メタクロキシメチル)ノルボルネン[MNN]を得た。

かかるMNNを充分精溜によって精製したもの60重量部と乾燥トルエン300重量部よりなる溶液に、窒素雰囲気下に1.64mol/lのアチルリチウムヘキサン溶液10重量部を加え75℃のバス温下24時間重合反応をおこなわせた後、メタノールを加えてアニオン末端を不活性化した後、さらにメタノール中に溶液を注入し、生成した可溶性重合体(B-A')〔ポリ〔(5-ノルボルネニル)メチルメタアクリレート〕〕を再洗、回収した。かかる可溶性重合体(B-A')は0.2g/100ccトルエン溶液での η_{inh} は0.48dl/gであった。

次に上記のMNN60重量部の代わりに同じMNN33モル%とメタクリル酸メチル66モル%よりなる単量体混合物21重量部を用いる他はまったく同様にして可溶性重合体(B-B')〔ポリ〔(5-ノルボルネニル)メチルメタアクリレート〕〕ポリメチルメタアクリレート共重合体を得た。同様の測定

条件下での η_{inh} は0.48dl/gであった。

〔主触媒濃縮液の調製〕

高純度六塩化タングステン19.80g(0.05モル)を乾燥トルエン90ccに窒素気流中で添加し、t-ブタノール0.925gを5ccのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノニルフェノール11.05g(0.05モル)及びトルエン5ccよりなる溶液を添加し1時間窒素バージ下に攪拌する。10gのアセチルアセトンを混合物に加え、副生する塩化水素ガスを追い出しながら窒素バージ下に一晚攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを捕い0.5Hタングステン含有触媒濃縮液を調整した。

〔活性化剤濃縮液の調製〕

ジ-n-オクチルアルミニウムアイオタイド5.70g、トリ-n-オクチルアルミニウム31.17g、ジグライム13.42gを窒素気流中で混合し、次いでジシクロペンタジエン(DCP)を添加し全体で100ccになるように希釈し1.0Hアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

〔反応性溶液の調製〕

市販のジシクロペンタジエン(DCP)を蒸留精製した精製DCPと、上記の如く調製した可溶性重合体(B)と、それに、主触媒濃縮液、活性化剤濃縮液の各々とを表1に示す如き組成にし反応性溶液A及びBを調製した。

〔架橋重合体の調製とその性質測定〕

かかる上記の触媒成分溶液(溶液A)10cc、活性化剤成分溶液(溶液B)10ccを所定の温度とした後充分空気で置き換えたシリンジ内に各々取り出した。かかる二つのシリンジから液を一定速度で両方を同時に攪拌翼付きガラスフラスコ内に急速攪拌下に押し出し、急速混合した後攪拌翼をあげ熱電対を挿入し、液のシリンジからの注入が終わった時点から100℃に到達した時間を測定した。

さらに、固化した架橋樹脂を取り出し切片を切り出し窒素気流中、TMA万針投入モードで軟化点を測定した。その結果を同様に表1に併記した。

モノマー組成	表 1			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
可溶性重合体種類	A'	A'	B'	-
ノルボルネン含有割合(モル%)	100	100	33	-
使用量(wt%)	20	10	10	-
DCP使用量(wt%)	80	90	90	100
〔溶液A〕	0.001	0.001	0.001	0.001
タングステン濃度(モル濃度)	0.003	0.003	0.003	0.003
〔溶液B〕	32	32	32	32
アルミニウム濃度(モル濃度)	63	31	30	25
重合初期温度(℃)	149	147	122	92
100℃までの到達時間(sec)				
架橋ポリマー軟化温度(℃)				

* 全繰返し単位中のノルボルネン含有繰返し単位モル%

可溶性重合体(II)-A'及びB'を少量添加することによって架橋ポリマーの軟化点が大幅に向上しているのがわかる。

ボルネン骨格内のオレフィン水素とエステル α 位の水素の積分値の比より計算した。

実施例4～11、比較例2～6

〔可溶性重合体(II)の調製2〕-(C)法による調製

(I)市販のエチレン酢酸ビニル共重合体(C～E)をトルエンに溶解し、5-(メトキシカルボニル)ノルボルネンと、触媒としてセーブチルチアネートを添加し150℃で加熱反応させる方法により可溶性重合体(II)(C'～E')を調製した。

また、市販のエチレン-アクリル共重合体(F～G)をトルエンに溶解し5-(アセトキシメチル)ノルボルネンと触媒としてセーブチルチアネートを添加し150℃で加熱反応させる方法により可溶性重合体(II)(F'～G')を調製した。

使用したC～Gの性質及び商品名を表2に、可溶性重合体(II)C'～G'の調製条件及びエステル交換割合を表3に示した。

エステル交換の割合は核磁気共鳴法によりノル

表 2

記号	原料重合体の種類	酢酸ビニル及びアクリル含量		商品名	製造メーカー
		wt%	mol%		
C	エチレン-酢酸ビニル共重合体	70	43	ソアレックスR-DH	日本合成化学㈱
D	"	50	24	レバアレン500	Bayer
E	"	28	11	EVAFLEX 210	三井・デュボン ケミカル㈱
F	エチレン-アクリル共重合体	25	8	EVAFLEX-EEA A-704	"
G	"	35	13	EVAFLEX-EEA A-709	"

表 3

	C'	D'	E'	F'	G'
原料重合体重量部	160	180	160	160	160
トルエン重量部	180	260	980	980	580
セーブチルチアネート	1	1	1	1	1
5-メトキシカルボニル ノルボルネンの重量部	198	141	79	-	-
5-アセトキシメチル ノルボルネンの重量部	-	-	-	61	85
反応温度(℃)	150	150	150	150	150
反応時間(時間)	9	9	9	9	9
エステル交換比(%) (NMRより)	26	20	34	38	25

このように製造した可溶性重合体(C' ~ G'を用いる他は実施例1~3と同様に反応性溶液A、Bを調製し、これから架橋重合体を得、その過程の100℃までの到達時間を測定し、かつ、得られた架橋重合体の軟化温度を測定し表4にまとめた。比較例としてはノルボルネン基を導入する前の可溶性重合体を同量添加した場合をそれぞれ比較することにした。

また、かかる可溶性重合体によっては、比較例1に示した如く、重合体を加えない場合と同じタングステン/アルミニウム比では、重合性が落ちる場合があるため、その比をずらして100℃までの到達時間が最短になるようにタングステン/アルミニウム比をタングステン濃度を一定にしてアルミニウム濃度をかえ、調節し、その場合の到達時間、アルミニウム濃度を記載するとともに、それによって得られた重合体の軟化温度を測定して比較した。

表 4

	実施例 4	比較例 2	実施例 5	実施例 6	比較例 3	実施例 7	実施例 8	比較例 4	実施例 9	実施例 10	比較例 5	実施例 11	比較例 6
<u>モノマー組成</u>													
可溶性重合体種類	C'	C	C'	D'	D	D'	E'	E	E'	F'	F	G'	G
ノルボルネン基含有割合 (モル%-前出と同じ)	11	-	11	5	-	5	3.7	-	3.7	3	-	3.3	-
使用量 (wt%)	10	10	10	10	10	15	10	10	5	10	10	10	10
DCP 使用量 (wt%)	90	90	85	90	90	85	90	90	90	90	90	90	90
他モノマー種類	-	-	エチリデン ノルボルネン	-	-	-	-	-	ビニルノ ルボルネン	-	-	-	-
使用量 (wt%)	-	-	5	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
<u>溶液A</u>													
タングステン濃度 (モル濃度)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
<u>溶液B</u>													
アルミニウム濃度 (モル濃度)	0.003	0.010	0.003	0.0033	0.0075	0.003	0.0038	0.005	0.0038	0.003	0.003	0.0038	0.0038
混合初期温度 (℃)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
100℃までの到達時間 (sec)	62	(重合せず) 59		64	104	89	43	67	39	43	69	42	72
架橋ポリマー軟化温度 (℃)	128	-	126	147	125	154	141	130	124	141	135	142	136

ノルボルネン基導入前の可溶性重合体を同じ量だけ入れた対応する比較例に比していずれも熱軟化点が向上している。特に、ノルボルネン基の導入がわずか、可溶性重合体の全繰返し単位中の3モル%程度であっても5℃を越す向上がみとめられ、ノルボルネン基導入の効果が大きいことを示している。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田純博



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.